

*See English Equivalent US 4,594,134*

**SPHERICAL, CURED POLYMER CONTAINING LINEAR ORGANOPOLYSILOXANE BLOCK OR COMPOSITION CONTAINING SAID POLYMER AND PRODUCTION THEREOF**

**Patent number:** JP59068333  
**Publication date:** 1984-04-18  
**Inventor:** HANADA TSUNEO; MORITA YOSHIJI  
**Applicant:** TORAY SILICONE CO  
**Classification:**  
- **international:** C08J3/12; C08L83/04  
- **european:** C08J3/12; C08L63/00; C08L83/04; C08L83/10  
**Application number:** JP19820179390 19821012  
**Priority number(s):** JP19820179390 19821012

**Also published as:**

 US4594134 (A1)  
 GB2129820 (A)  
 FR2534261 (A1)  
 DE3337121 (C2)

**Report a data error here**

**Abstract of JP59068333**

**PURPOSE:**To provide a spherical cured article which little exhibits cohesiveness, has low frictional properties and rubber elasticity and can improve the workability of various molding materials, consisting of a polymer contg. a linear organopolysiloxane block or a compsn. contg. said polymer. **CONSTITUTION:**A spherical cured article of 5mm. or below in diameter consists of a polymer contg. at least 10wt% linear organopolysiloxane block of the formula (wherein R is a monovalent hydrocarbon group; n is an integer of 5 or greater) or a compsn. contg. said polymer. The spherical cured article little exhibits cohesiveness and can be easily redispersed even when somewhat agglomerated. Since the cured article is spherical and has rubber elasticity, friction is low and it can be deformed against extreme pressure so that the article is not broken. Particularly, when the particle size is small, these effects are remarkable and the article exhibits excellent solid lubricating action. Further, the article is effective in improving the flow characteristics of various molding materials contg. solid additives such as inorg. filler.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—68333

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 J 3/12

C 08 L 83/04

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7180—4F

7016—4J

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月18日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭57—179390

⑰ 出 願 昭57(1982)10月12日

⑱ 発 明 者 花田恒雄

市原市青葉台 5—12—9

⑲ 発 明 者 森田好次

市原市有秋台西 1—6

⑳ 出 願 人 トーレ・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目

8 番地

明 細 書

1. 発明の名称

線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを 10 重量%以上含有するポリマもしくはポリマ組成物の直径 5 mm 以下の球状硬化物。



(式中、R は同種または異種の 1 価の炭化水素基であり、n は 5 以上の整数である。)

- 2 下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを 10 重量%以上含む硬化性ポリマもしくは硬化性ポリマ組成物を噴霧状態で硬化させることを特徴とする下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを 10 重量%以上含有するポリマもしくはポリマ組成物の直径 5 mm 以下の球状硬化物を製造する方法。



(式中、R は同種または異種の 1 価の炭化水素基であり、n は 5 以上の整数である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物およびその製造方法に関する。

オルガノポリシロキサンはすぐれた耐熱性、耐寒性、耐候性、維型性、撥水性、電気特性、難燃性などにより、オイル、ゴム、レジンなどの各種形態で広い用途範囲にわたって用いられている。また、各種の有機材料または無機材料との組合せによって、用途範囲を拡げている。そうしたオルガノポリシロキサンの 1 つとしてオルガノポリシロキサン粉末がある。オルガノポリシロキサン粉末の公知例として、シリコーンゴムを粉砕してできた粉末、ノチルポリシルセスキオキサン粉末や  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  単位と  $\text{CH}_3\text{HSiO}$  単位とからなるポリシロキサン粉末、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  単位と  $\text{CH}_3\text{HSiO}$  単位と  $\text{SiO}_{4/2}$  単位とからなるポリシロキサン粉末(米国特許第 3 0 8 6 9 5 3 号参照)が知られている。シリコーンゴムを粉砕してできた粉末は、線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマ組成物の硬化物に相当する。しかし、シリコーンゴムを粉末化するには、シリコーンゴムを常温下またはドライアイスなどで凍結しておいて粉砕するか、シリコーンゴムをグラインダーにかけ

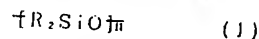
るかして行われるが、生産性が乏しく、微小な粒径にすることがむずかしい。また、そうしてできたシリコーンゴム粉末の形状は不定形であり、凝集性が強く分散性が乏しいうえ、潤滑性が小さいという問題がある。そのため実用的用途を有していない。また、メチルポリシロキサン粉末、 $\text{CH}_3\text{SiO}_3/2$ 単位と $\text{CH}_3\text{HSiO}$ 単位とからなるポリシロキサン粉末や $\text{CH}_3\text{SiO}_3/2$ 単位と $\text{CH}_3\text{HSiO}$ 単位と $\text{SiO}_4/2$ 単位とからなるポリシロキサン粉末は、相当するクロルシランまたはアルコキシシランを加水分解し、水洗後乾燥し、粉碎することによりつくられるがシリコーンゴム粉末と同様の問題がある。そのうえ、線状オルガノポリシロキサンプロックを有しないので被添加物がエラストマー状物の場合、被添加物を硬くするという問題がある。そのため、これらポリシロキサン粉末は吸油剤として使用したり、モルタルや石膏に採水性を付与するために添加する試みがなされている程度であり、さしたる実用的用途を持たない。

また、シリコーン樹脂と無機質充填剤を同時に微粉碎してなる粉末も上記と同様な問題がある(特開昭52-146434号参照)。

本発明者らは、かかる従来公知のオルガノポリシロキサ

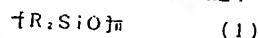
ン粉末及びその製造方法の持つ問題点を解消すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、

1 下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを10重量%以上含有するポリマもしくはポリマ組成物の直径5mm以下の球状硬化物。



(式中、Rは同種または異種の1価の炭化水素基であり、nは5以上の整数である。)

2 下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを10重量%以上含む硬化性ポリマもしくは硬化性ポリマ組成物を噴霧状態で硬化させることを特徴とする下記一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを10重量%以上含有するポリマもしくはポリマ組成物の直径5mm以下の球状硬化物を製造する方法。



(式中、Rは同種または異種の1価の炭化水素基であり、nは5以上の整数である。)に関する。

これを説明するに、一般式(1)中のRは、同種または異種の1価の炭化水素基であって、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基;シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;ビニル基アリル基などのア

ルケニル基;フェニル基;キシリル基などのアリール基;フェニルエチル基などのアラルキル基;γ-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化一価炭化水素基あるいはエポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、もしくはメルカプト基を有する一価炭化水素基が例示される。このエポキシ基、カルボキシ基などを有する一価炭化水素基は、線状オルガノポリシロキサンプロック以外の部分に存在しても、他成分との相溶性、反応性が高まるので、目的達成上好ましい。Rはメチル基とメチル基、またはメチル基と他の一価炭化水素基の一種もしくは二種の組合せが一般的である。

一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックとして、ジメチルポリシロキサンプロック、メチルフェニルポリシロキサンプロック、メチルオクチルポリシロキサンプロック、メチルシクロヘキシルポリシロキサンプロック、メチル(α-フェニルエチル)ポリシロキサンプロック、メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサンプロック、ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体ブロック、メチルビニルポリシロキサンプロック、ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体ブロックあるいはこれらの任意の組合せが例示される。

この線状オルガノポリシロキサンプロックの重合度は5以上であるが、5未満であると線状オルガノポリシロキサンプロックの特徴が十分出ないため、後に説明する効果が十分得られないからであり、かかる観点からその重合度は10以上、さらに好ましくは20以上である。重合度の上限値については特に定めるものではないが重合度があまり大きくなりすぎると、噴霧によって微小な球状硬化物を得ることが困難になるので1000以下であることが好ましい。また、線状オルガノポリシロキサンプロックが10重量%以上存在することを必要とするのは、10重量%未満であると線状オルガノポリシロキサンプロックの特徴が十分発揮されないからであり、かかる観点から好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。

また、一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを10重量%以上含有するポリマもしくはポリマ組成物の硬化物は、硬化した状態で一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマもしくはポリマ組成物の硬化物である。このポリマ硬化物もしくはポリマ組成物の硬化物はオルガノポリシロキサン硬化物もしくはオルガノポリシロキサン組成物の硬化物であってもよく、またオルガノポリシロキサン・有機樹脂ブロッ

ク共重合体硬化物もしくはオルガノポリシロキサン有機樹脂ブロック共重合体組成物の硬化物であってもよい。

なお、この線状オルガノポリシロキサンプロックはポリマ硬化物中に少なくとも1個存在すればよいが、通常は多数存在する。

また、オルガノポリシロキサン・有機樹脂ブロック共重合体硬化物を構成する有機樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂など各種樹脂が例示される。一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマ組成物とは、一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマを主剤としその他に架橋剤、充填剤、顔料、硬化触媒、硬化抑制剤、耐熱剤、増感剤、有機溶剤などの添加剤の1種または2種以上を含有する組成物のことである。かかる架橋剤として、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、オルガノトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、オルガノトリケトキシシラン、オルガノトリアセトキシシラン、オルガノトリ(α,β-ジアルキルアミノ)シラン、オルガノトリ(α,β-ジアルキルアミド)シラン、オルガノトリ(イソプロペノキシ)シランが例示され、充填剤として、フェームシリカ、沈降法シリカ、

石英微粉末、けいそう土が例示され、顔料としてカーボンブラック、チタン白、チタンイエロー、ベンガラが例示され、硬化触媒として、塩化白金酸、塩化白金、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯塩のような白金化合物、白金黒、ジオルガノチンジアシレート、ナフテン酸コバルト、テトラブチルオルソチタネートが例示され、耐熱剤として、水酸化セリウム、酸化セリウム、酸化鉄、フェーム二酸化チタンが例示され、増感剤としてベンゾフェノン、ベンゾインが例示され、硬化抑制剤として有機窒素化合物、アセチレン系アルコールが例示され、有機溶剤としてトルエン、キシレン、トリクロルエチレンが例示される。ただし、添加剤が固形状である場合には、その粒径が目的とする球状硬化物の粒径より十分小さいことが必要である。でないといふと目的とする球状硬化物を得ることが困難だからである。

本発明の球状硬化物は真球に近いものを本旨とするが、楕円球のような少々の変形は許容しうる。なお、球状硬化物粒子中に泡などの中空部を含むことは用途によっては好ましいことがある。

本発明の球状硬化物の粒径は5mm以下であるが、0.1ミクロンあるいはそれ以下に及ぶ。好ましい粒径は、用途

によって異なるので一概には言えないが、1ミリメートル以下であることが多い。射出成形材料やトランスファー成形材料に添加して使用する場合には、金型のゲートをつまらせたり、半導体のような繊細な被封印物に適用する場合には、被封印物を破壊するおそれがあるので、粒径は数10ミクロン以下であることが望ましい。

本発明の球状硬化物の製造方法としては、一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有する熱硬化性ポリマもしくは熱硬化性ポリマ組成物を熱気流中に噴霧して、硬化させる方法がある。上記ポリマもしくはポリマ組成物が、高粘度であるとか、液状でないとかの理由で噴霧しにくい場合には、溶剤や水などの媒体に溶解あるいは分散させて噴霧する。溶剤や水などの媒体が気化すると同時に硬化が起り、球状硬化物を得ることができる。別の方法として一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するエネルギー線硬化性ポリマもしくはエネルギー線硬化性ポリマ組成物を紫外線、赤外線、γ線、電子線などの高エネルギー線の照射下で噴霧し硬化させる方法がある。

一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンを含有するポリマもしくはポリマ組成物がオルガノポリシロキサ

ン・有機樹脂ブロック共重合体もしくはオルガノポリシロキサン・有機樹脂ブロック共重合体組成物であるときは、オルガノポリシロキサン・有機樹脂ブロック共重合体もしくはその組成物を噴霧状にして硬化させてもよいし、また官能基を有する線状オルガノポリシロキサンと有機樹脂のモノマー、オリゴマーもしくはポリマあるいは、それらの組成物を噴霧状態で共重合反応させつつ硬化させてもよい。噴霧状態で共重合反応させつつ硬化させる具体例を2~3あげるならば、水酸基、アルコキシ基、ジアルキルアミノキシ基、アミノ基、エポキシ基等の官能基を有するジオルガノポリシロキサンとエポキシ樹脂またはポリエステル樹脂との組合せ、あるいは、ケイ素原子結合水素原子を有する線状オルガノポリシロキサンと炭素-炭素二重結合を有する有機樹脂のモノマー、オリゴマーもしくはポリマとの組合せがある。一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを含有するポリマもしくはその組成物の硬化反応については、反応に関与する部分がオルガノポリシロキサンの場合にはオルガノポリシロキサンの通常の硬化に用いられる官能基と硬化反応をそのまま利用することができる。こうした官能基の例としてシラノール基、ビニル基、アリル基、ケイ素原子結合の水素原子、アルコキシ基、ケトキシ基、

N,N-ジオルガノアミノ基、N-オルガノアミド基、アシロキシ基もしくはアルケニルオキシ基、メチル基、エチル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -グリシド基、シプロピル基、 $\gamma$ -カルボキシプロピル基がある。これらの反応のうち熱硬化反応の例としては、白金等の触媒の存在下で行なうヒドロシリル化反応、脱水、脱水素、脱アルコール、脱オキシム、脱アミン、脱アミド、脱カルボン酸、脱ケトンなどの縮合反応、有機過酸化物によるラジカル反応がある。

高エネルギー線硬化反応の例としては、紫外線、電子線または $\gamma$ 線の照射下での反応がある。また、反応に関与する部分が有機樹脂の場合は、有機樹脂の通常の硬化に用いられる硬化反応を利用することができる。

そうした反応のうち熱硬化反応の例としては、脱水縮合反応、脱アルコール縮合反応、エポキシ基と水酸基、シラノール基、アミノ基またはカルボキシル基との間の環開付加反応、イソシアネート基と水酸基、アミノ基またはカルボキシ基との付加反応、有機過酸化物によるラジカル反応がある。高エネルギー線硬化反応としては、紫外線、電子線または $\gamma$ 線の照射下での反応がある。熱硬化反応の場合は、浮遊状態で硬化がほぼ終了するように熱気流の温度や滞留時間を適宜調整し、また、必要に応じて硬化触媒を適宜選択し

て使用するのが得策である。

高エネルギー線硬化反応の場合は、浮遊状態で硬化がほぼ終了するようにエネルギー線の線量や滞留時間を適宜調整し、必要に応じて増感剤を適宜選択して使用するのが得策である。

本発明の噴霧状態で硬化物を得る方法によれば、粒径数十～数百ミリミクロンの微小球から数十～数百ミクロンの球状硬化物、さらには原料ポリマの分子量や粘度のコントロールによって、さらに大粒径の球状硬化物を得ることができる。本発明の製造方法を実施するための装置としては熱気流を用いる噴霧乾燥機および高エネルギー線を内部照射している噴霧反応装置が例示される。

本発明のポリオルガノシロキサンブロック含有ポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物は、凝集性が少なく、たとえ少々凝集しても容易に分散するという特徴がある。球状であるためころがりやすく、摩擦が小さいという特徴、ゴム弾性を有するため、仮圧に対して変形し、応力の集中がない結果、簡単に割れるようなことがないという特徴がある。とくに粒径が小さくなるとこれら効果が顕著となり、すぐれた固体潤滑作用を示す。また球状であり分散しやすいため、他材料に容易に混和することができるとう利点がある。

ある。また無機充填材などの固体の添加物を含む各種成形材料の流動性を向上させる効果があるので、各種成形材料に用いてその作業性を改良したり、同じ作業性を保ちながら充填材の添加量を増大させることが可能となり、さらには熱膨張係数や寸法安定性などを改善する効果がある。また、とくに微粒子のものをを用いると液状材料に適度なチクソトロピック性を付与する効果がある。

また、ゴム弾性を有し、周囲からの圧力によって圧縮されやすいので、他の材料に添加して熱膨張を抑制し、寸法安定性の改良、材料内部に発生する成形収縮や温度変化や外力による応力を緩和する効果がある。

また、本発明のオルガノポリシロキサンプロック含有ポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物におけるポリマがシリコーンのみであるときはシリコーンのすぐれた耐熱性、耐寒性、弾塑性、水性、耐衝撃性、難燃性、耐候性および電気特性を有しているので、これらの特性を各種他材料に付与するのに適しており、また、生体に対して不活性であるので医療用途への利用も問題がない。

また、粒径が数百ミクロン以上の比較的大きい球状粒子を塗料等に混入して塗布すれば、この粒子のすぐれた離型作用により、貼紙防止効果が期待できる。またオルガノポリ

シロキサンはその有機基の種類によって光の屈折率にある程度調節することが可能であるので適度な屈折率の選択と粒子が球状であることを利用して、光の散乱や反射などの効果を付与することも可能である。

本発明のオルガノポリシロキサンプロック含有ポリマもしくはポリマ組成物の球状硬化物粉末の用途としては、それ単独で用いる場合と他の材料との組合せで用いる場合がある。また本発明の球状硬化物は、その表面を他の物質によって処理してから用いてもよいし、他の物質を内部に吸着拡散させて用いてもよい。また、予め球状粒子を製造する際にこれらの処理物質を混合しておくことも、もちろん可能である。これらの処理によって粒子の表面特性や粒子が混和される対象物との親和性をコントロールしたり、粒子内部に吸着拡散あるいは混入されている物質が粒子表面に滲み出すことに起因した種々の効果を期待することが可能となる。

本発明のオルガノポリシロキサン含有球状硬化物粉末の適用対象としては、例えば次のようなものが挙げられるが、もとよりこれらの対象に限定されるものではない。すなわち、固体潤滑剤、排水剤、剥離剤、粘着防止剤、グリース、オイル、セメント、プラスチック、塗料、注形材料、成形材料、

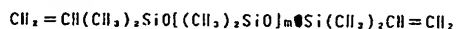
フィルム、農薬や医療用途などが考えられる。また、とくに高分子材料に混入して用いる場合の対象高分子の例としては、天然ゴム、ポリクロロブレンゴム、ポリブタジエンゴム、SBR、EPR、EPTゴム、ポリイソブレンゴム、ポリイソブテンゴム、ポリアクリル酸エステルゴム、ポリウレタンゴム、ブタジェン・アクリロニトリル共重合体ゴム、ポリエステルゴム、ポリサルファイドゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムあるいはこれらの共重合体ゴムあるいはこれらのゴムの混合物があり、樹脂材料としては、ナイロン-5、ナイロン-6、ナイロン-7、ナイロン-8、ナイロン-9、ナイロン-10、ナイロン11、ナイロン-12、ナイロン-6, 6、ネブラーなどの芳香族ポリアミドなどに代表される各種ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ水素化キシリレンテレフタレート、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトンなどに代表される飽和ポリエステル、ポリカーボネート、ABS、AS、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、含フッ素樹脂、その他のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリブ

ロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ペントン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタールなどのポリエーテル類、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、ノラミン樹脂、フタル酸樹脂、BTレジン、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、セルロイド、アセチルセルロース、エポキシアクリレート、ポリアクリル酸塩、エポキシ樹脂などの各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線、γ線、電子線などの高エネルギー線により硬化する樹脂、さらにこれらの樹脂のブロックもしくはランダム共重合物あるいはブレンド物などが挙げられる。もちろんこれらの樹脂は各種無機質粉状充填材、ガラス繊維やカーボン繊維その他の繊維状充填材あるいは補強材、耐熱性向上剤、耐酸性向上剤その他の安定剤、改質剤、顔料、染料などを含有していてもよいことはいうまでもない。

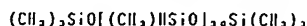
以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲が、これらによって限定されるものでないことはいうまでもない。実施例中「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 実施例 1

平均組成式



(式中、 $m=100$ )で示されるビニル基を両末端に有するジノチルポリシロキサン100部に平均組成式



で示されるノチルハイドロジェンポリシロキサン2部と、上記ポリシロキサン全量に対して白金として10ppmに相当する重量の塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液と3-ノチル-1-ブチン-3-オール(0.1部)を添加し混合したものを直径2mm、高さ4mmのスプレッドライヤ中に回転ノズルを用いて噴霧させ、硬化させたところ50kg/時間の速度で硬化物粉末が得られた。なお、スプレッドライヤの熱風の入口温度は230℃であった。硬化物はサイクロンで捕集したが、走査型電子顕微鏡による観察では直径2~30ミクロンの球状ゴムであった。この球状ゴム粉末は弱く凝集した直径3mm以下の塊状をなすが、弱い剪断力で簡単に一次粒子に分散した。この球状ゴム粉末をアルミ板にはさんで摺り合わせるときわめて良好な潤滑性を示した。また、この球状ゴム粉末をブチルゴムの表面にまぶしたところ、ブチルゴム特有の粘着感が消失して、きわめて取り扱いやすくなった。

#### 実施例 2

実施例1におけるジノチルポリシロキサンのかわりに

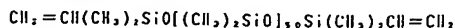
=300のジノチルポリシロキサンを用いた点およびノズルとして、1流体ノズルを用いた点以外は実施例1と同様にして、硬化物を得た。硬化物は直径が300ミクロン~3mmの球状ゴムであった。

#### 実施例 3

実施例1におけるジノチルポリシロキサンのかわりに両末端ジノチルビニルシリル基封鎖のジノチルポリシロキサン( $m=50$ )100部を用い、同じノチルハイドロジェンポリシロキサン5部を用い、2流体ノズルを用いた点以外は実施例1と全く同様にして、硬化物粉末を得た。硬化物粉末はサイクロンおよびバグフィルターを用いて捕集した。走査型電子顕微鏡で観察したところサイクロン捕集物は直径0.5~10ミクロンの球状ゴムであった。またバグフィルター捕集物は0.1~1ミクロンの球状ゴムであった。これらの球状ゴム粉末は弱く凝集した直径3mm以下の塊状をなすが、ガラス板にはさんで摺り合わせると速やかに一次粒子に分散し、きわめて良好な潤滑性を示した。

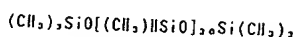
#### 実施例 4

平均組成式



で示されるビニル基含有ジノチルポリシロキサン100部

にベンゾフェノン0.5部を添加し、加熱溶解させたのち、平均組成式



で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン5部を加えた。この混合物を主波長365nm、出力120W/cm、管長40cmの高圧水銀灯に近接して設置した石英管中に、石英管下部からスプレーし、石英管上部から出てくる硬化物粉末を捕集して、走査型電子顕微鏡で観察したところ、直径0.5~20ミクロンの球状ゴムであった。この球状ゴム粉末は、弱く凝集した直径3mm以下の塊状をなすが、ガラス板にはきんで摺り合わせと速やかに一次粒子に分散し、きわめて良好な潤滑性を示した。また、この球状ゴム粉末をブチルゴムの表面にまぶしたところ、ブチルゴム特有の粘着感が消失し、きわめて取り扱いやすくなった。

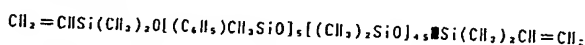
## 実施例5

$\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 単位5モル%、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$ 単位45モル%、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位45モル%、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{SiO}$ 単位5モル%よりなり、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位を、平均 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_{1.5}$ の線状ポリマとして含むブロックコポリマで、ケイ素原子に結合した水酸基の含有量が1重量%であるシリコン樹脂100部にナフテン酸鉛1部を加え、こ

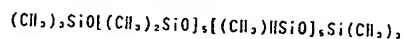
れは直径1~50ミクロンの球状であった。この粒子を実体顕微鏡下でガラス板の間にはきんで押しつけると球径が広がることからゴム弾性を有していることを確認した。この粒子をステンレススチール板の間にはきんで摺り合わせると良好な潤滑性を示した。

## 実施例7

平均組成式



で示されるノチルフェニルポリシロキサン100部に、アエロジル300を5部加え混合後、3本ロールを通過させたもの100部に、平均組成式

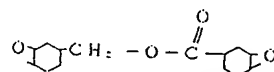


で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン5部を混合した。この混合物に対して、白金として10ppmに相当する量の塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を加え、3-ノチル-1-ブチン-3-オール0.1部を混合したものを、2流体ノズルにより、スプレードライヤ中に噴霧して、硬化させた。スプレードライヤの熱風の入口温度は250℃であった。サイクロンに捕集された硬化物粉末は、1~20ミクロンの球状ゴムの粒子であった。この粉末を摺り合わせガラス製コックに塗付け、摺り合わせると、きわ

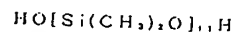
めにトルエン40部を加えて、80℃に加熱溶解した。この溶液を、熱風入口温度270℃のスプレードライヤ中に2流体ノズルを用いて噴霧し、トルエンを瞬時に蒸発させると同時にシリコン樹脂を硬化させて硬化物粉末を得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒径1~30ミクロンの球状であった。この粒子を実体顕微鏡下でガラス板の間にはきんで押しつけると球径が広がることからゴム弾性を有していることを確認した。また、このガラス板を摺り合わせるときわめて良好な潤滑性を示した。

## 実施例6

下記構造式で示される液状エポキシ樹脂



(商品名チッソノックス221、チッソ株式会社製)80部に平均組成式

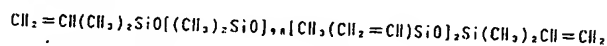


で示される線状ジメチルポリシロキサン30部に酸無水物としてQH200(商品名、大日本インキ株式会社製)30部、安息香酸アルミニウムの微細粉末2部を加えてよく混合したのち、2流体スプレーにより、熱風の入口温度280℃のスプレードライヤ中に噴霧し硬化させた。得られた

めて良好な潤滑性を示した。それに対し、この粉末を塗付していない摺り合わせガラス製コックは、摺動しなかった。

## 実施例8

平均組成式



で示されるノチルビニルポリシロキサン100部にジメチルジクロルシランにより疎水化処理したBET表面積130m<sup>2</sup>/grのフェームシリカ100部とペースト化した純度50重量%の2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド3.0部を添加し混合したものを、直径2mm、高さ4mmのスプレードライヤ中に回転ノズルを用いて噴霧させ、硬化させたところ43kg/時間の速度で硬化物粉末が得られた。なお、スプレードライヤの熱風入口温度は300℃であった。硬化物粉末はサイクロンで捕集したが、走査型電子顕微鏡による観察では直径1~30ミクロンの球状ゴムであった。この球状ゴム粉末は、弱く凝集した直径2.5mm以下の塊状をなすが、ガラス板にはきんで摺り合わせと速やかに一次粒子に分散し、きわめて良好な潤滑性を示した。

## 実施例9

両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン(平均重合度400)100部にBET法比表面積240m<sup>2</sup>/gr



の湿式法シリカ20部とヘキサメチルジシラザン4部を添加し、混合しながら熱処理した後室温にまで冷却した。ついでビニルトリ(ノチルエチルケトキシム)シラン10部とヘキサン40部を湿気遮断下で添加して混合し、流動性組成物を得た。この組成物を直径2m、高さ6mのスプレードライヤ中に2流体ノズルを用いて噴霧させ、硬化させたところ32kg/時間の速度で硬化物粉末が得られた。なお、スプレードライヤで使用するプロパンガスの燃焼ガス風の入口温度は270℃であった。硬化物はサイクロンで捕集したが、走査型電子顕微鏡による観察では直径0.5~11ミクロンの球状ゴムであった。この球状ゴム粉末は弱く凝集した直径3mm以下の塊状をなすが、指で軽くこするだけで一次粒子に分散した。この球状ゴム粉末をメタクリル樹脂板にはさんで摺り合わせると、きわめて良好な潤滑性を示し、メタクリル樹脂板を何ら損傷しなかった。また、この球状ゴム粉末をアスファルトの表面にまぶしたところ、包装紙がアスファルトに粘着しなくなった。

#### 比較例

実施例1と同じ組成物をスプレードライヤ中で噴霧硬化させる代りに、そのまま容器の中で150℃で1時間加熱硬化してゴム状とした。この硬化物を乳鉢を用いて粉碎

したところ、粒径60~250ミクロンの粉末が得られた。この粉末は相互に凝集していた。

これをさらに乳鉢で粉碎を続けても、それ以上の微粒子を得ることはできなかった。走査型電子顕微鏡による観察では種々の形状を呈していたが球状のものは存在しなかった。また、このものをさらにボールミルで粉碎しようとしたが、それ以上粉碎できず、むしろ粒子が塊状に凝集しただけであった。乳鉢粉碎物およびボールミル粉碎物をふるいで分級するのは非常に困難で、ふるいの上をへらでこすることによってようやくふるうことができる状態できわめて能率がわるかった。

特許出願人 トーレ・シリコン株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**